

**Zum Einfluß von Gewürzextrakten auf interfaciale
Vorgänge bei der Fleischwarenherstellung
und auf die Extrahierbarkeit von Muskeleiweiß**

Brigitte Wörsching

1965

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München
Vorstand: Professor Dr. L. Kotter

ZUM EINFLUSS VON GEWÜRZEXTRAKTEN AUF INTERFACIALE
VORGÄNGE BEI DER FLEISCHWARENHERSTELLUNG UND AUF
DIE EXTRAHIERBARKEIT VON MUSKELEIWEISS

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Brigitte Wörsching
aus München

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Professor Dr. L. Kotter

Referent: Professor Dr. L. Kotter

Tag der Promotion: 26. Februar 1965



Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Literaturübersicht	2
1. Gewürzextrakte aus Naturgewürzen	2
2. Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	3
3. Muskeleiweiß	4
a) Allgemeines	4
b) Myosin und Aktomyosin	5
4. Die Extraktion von Muskeleiweißkörpern	6
C. Eigene Untersuchungen	8
I. Material	8
II. Versuche	9
1. Orientierende organoleptische Untersuchungen zur Löslichkeit der verwendeten Gewürzextrakte	9
a) Löslichkeit in Wasser	9
b) Löslichkeit in Erdnußöl	9
2. Interfaciales Verhalten von löslichen Kompo- nenten der Gewürzextrakte	12
a) Methodik	12
b) Interfaciales Verhalten von wasserlöslichen Gewürzbestandteilen	13
c) Beeinflussung der Oberflächenspannung von Erd- nußöl sowie dessen Grenzflächenspannung gegen bidestilliertes Wasser und Aktomyosinlösung durch Gewürzextrakte	13
d) Beeinflussung der Oberflächen- spannung von 0,1%iger Aktomyosinlösung und deren Grenzflächenspannung gegenüber Erdnußöl durch Gewürzextrakte	16

	Seite
e) Vergleich von Naturgewürzen mit Extrakten hinsichtlich des Einflusses auf Ober- und Grenzflächenspannung	16
f) Zusammenfassende Besprechung der Ergebnisse	19
3. Wirkung der Gewürzextrakte auf die Extraktion von Muskeleiweiß	19
a) Methodik	19
b) Ergebnisse der Extraktionsversuche	20
aa) Hauptversuche	22
bb) Eiweißgehalte von Gewürzextrakten	22
cc) Vergleichende Extraktionsversuche mit erwärmten und nicht erwärmten Gewürz- extrakten	23
dd) Orientierender Versuch über die Natur der extraktionsfördernden Gewürzextrakt- komponenten	23
D. Diskussion	27
E. Zusammenfassung	30
F. Literaturverzeichnis	31
Lebenslauf	36

A. Einleitung

Gewürze werden auch bei der Fleischwarenherstellung angewandt, um den Geschmack von Fleischerzeugnissen abzurunden oder um diesen charakteristische Geschmacksrichtungen zu verleihen. Empirisch hat man gefunden, daß Gewürze nicht nur geschmacksgebende Eigenschaften besitzen, sondern auch noch andere, technologisch interessante Effekte hervorrufen können, die dann auch wissenschaftlich erklärt wurden. So sind bei manchen Gewürzen antioxydantisch wirksame Komponenten festgestellt worden. Es wurden auch Anhaltspunkte gefunden, daß interfaciale Vorgänge in Fleischwaren durch Gewürze beeinflußt werden können.

Solche Untersuchungen sind an Naturgewürzen vorgenommen worden. Naturgewürze weisen jedoch häufig beträchtliche Keimgehalte auf, wodurch die Haltbarkeit von Fleischwaren oder technologische Prozesse nachteilig beeinflußt werden können. Es ist daher schon seit langem in der Gewürzindustrie das Bestreben festzustellen, die Gewürze zu entkeimen oder Extrakte herzustellen, die praktisch keimfrei sind. Extrakte werden mit organischen Lösungsmitteln gewonnen und meist auf Trägersubstanzen aufgetragen, z.B. in Form von Gewürzessenzsalzen.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, das interfaciale Verhalten von Gewürzessenzsalzen und Gewürzextrakten zu prüfen und außerdem deren Extraktionswirkung auf Muskeleiweiß zu untersuchen, zumal sich empirisch Anhaltspunkte für eine Wirkung auf Muskeleiweiß gezeigt hatten.

B. Literaturübersicht

1. Gewürzextrakte aus Naturgewürzen

Ein Großteil der mikrobiell bedingten Fehlfabrikate bei Fleischwaren entsteht durch die häufig starken Keimgehalte der zugesetzten Naturgewürze. Einen besonders starken Keimgehalt weisen Gewürze auf, die in Erdboden-nähe wachsen oder die bei der Ernte mit dem Erdboden in Berührung kommen oder einer Fermentation unterzogen werden.

Dieser Nachteil der Naturgewürze ist schon lange insbesondere seit den Untersuchungen von Hille 1937 (9), Fabian 1939 (3), Cook, Morgan und Smith 1951 (1), sowie von Coretti 1955 (2) bekannt. Aus diesem Grunde wurden auch schon verschiedene Verfahren geprüft, um die Gewürze zu entkeimen. Hall (6) versuchte, eine Keimverminderung zu erzielen mit Wärme, Formaldehyd, Strom, Äthylenoxyd und Kohlendioxyd. James (12) behandelte seine Gewürze ebenfalls mit Äthylenoxyd. Schönberg (22) schlug eine Entkeimung mit Hilfe einer UV-Lampe vor.

Es waren vor einigen Jahren bereits entkeimte Gewürze im Handel, die aber, wie auch flüssige Gewürze aus "aetherischen Ölen", wenig Anklang fanden und inzwischen wieder vom Markte verschwunden sind (22).

Nun hat ein chemisches Werk Gewürzessenzsalze und Gewürzessenzen auf Ölbasis entwickelt. Schönberg (23) untersuchte diese Erzeugnisse und schreibt: "Zusammenfassend kann ich also die Anwendung der jetzt vorliegenden Gewürzessenzen, aus Naturgewürz hergestellt, empfehlen, und zwar insbesondere deshalb, weil diese praktisch keimfrei sind, ihre Dosierung leicht ist und ihre Verteilung im Wurstgut mit entsprechender sofortiger Entfaltung der Würzkraft gesichert ist. Schließlich ist es ein großer Vorteil, daß die Würzkraft der einzelnen Gewürzessenzen und Gewürzessenzmischungen durch ständige Überprüfung in den Laboratorien des Herstellerbetriebes garantiert werden kann."

2. Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung

Die Oberflächenspannung wird von Westphal (33) folgendermaßen erklärt: "Eine freie Flüssigkeitsoberfläche erweckt den Eindruck einer dünnen gespannten Haut. Diese Oberflächenspannung beruht darauf, daß zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit stets anziehende sog. VAN DER WAAL'sche Kräfte wirken. Das Vorhandensein solcher Kräfte wird schon durch die Tatsache bewiesen, daß das Volumen einer Flüssigkeit, also der Abstand ihrer Moleküle, auch durch beträchtliche Kräfte nur sehr wenig vergrößert werden kann. Die Kräfte, die auf ein im Innern einer Flüssigkeit befindliches Molekül von den es rings umgebenden Nachbarmolekülen ausgeübt werden, heben einander im Durchschnitt auf. Ein an der Oberfläche befindliches Molekül aber ist nur auf der einen Seite von Molekülen umgeben und die von diesen ausgehenden Anziehungskräfte haben eine senkrecht in das Innere der Flüssigkeit Resultierende k . Um Moleküle an die Oberfläche einer Flüssigkeit zu schaffen, ist demnach Arbeit gegen diese Kraft zu leisten, analog zur Hebungsort gegen die Schwerkraft. Daher besitzt ein an der Oberfläche befindliches Molekül eine größere potentielle Energie als die Moleküle im Innern der Flüssigkeit. Bei stabilem Gleichgewicht der ganzen Flüssigkeit ist ihre potentielle Energie, zu der auch die Oberflächenenergie hinzuzurechnen ist, ein Minimum. Ziehen wir diese allein in Betracht, so ist das dann der Fall, wenn sich möglichst wenige Moleküle an der Oberfläche befinden, wenn diese also möglichst klein ist (Minimalfläche). Aus diesem Grund sind frei schwebende Tropfen kugelförmig, denn dann haben sie bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche. Ist die Minimalbewegung nicht erfüllt, so wandern so lange Moleküle von der Oberfläche in das Innere, bis dieser Zustand erreicht ist ..."

Die Oberflächenspannung σ wird in der CGS-Einheit dyn/cm gemessen. Einen Stoff bezeichnet man als oberflächenaktiv, wenn er die Oberflächenspannung der Lösung herabsetzt gegenüber der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und als oberflächeninaktiv, wenn er die Oberflächenspannung erhöht (28). Ein Stoff ist oberflächenaktiv, wenn die intermolekularen Kräfte zwischen den Wassermolekülen größer sind als zwischen Wasser und den Molekülen des gelösten Stoffes und wenn der gelöste Stoff hydrophile und hydrophobe (= nach Seelich (25) lipophile) Enden am Molekül besitzt (27).

Grenzflächenspannung. "Als Grenzflächenspannung bezeichnet man die an der Grenze zweier nicht oder nur begrenzt mischbarer Flüssigkeiten infolge der Verschiedenheit der molekularen Anziehungskräfte auftretende Spannung" (17).

Oder: "Die Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier verschiedener Flüssigkeiten bezeichnet man als Grenzflächenspannung. Diese kann im allgemeinen mit den gleichen Methoden gemessen werden wie die Spannung gegen die "freie" Oberfläche (14)."

Unter grenzflächenaktiven Stoffen versteht man nach der Association Internationale de la Savonnerie "solche Stoffe, die sich in einem Lösungsmittel derart verteilen, daß ihre Konzentration an den Grenzflächen größer als im Innern des Lösungsmittels ist, wodurch eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels erreicht wird."

An der Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen gelten andere Adsorptionsbedingungen als an der Grenze einer Flüssigkeit gegen Luft. Dies geht nach Seelich (25) daraus hervor, daß es eine Anzahl Stoffe gibt, die an der Grenzfläche ihrer Lösung gegen Luft inaktiv sind, während sie an vielen Wasser-Öl-Grenzflächen die Spannung erniedrigen (Beispiele: Glukose, Rohrzucker, Trypanblau). Umgekehrt gebe es Stoffe, die, obwohl sie an der Grenzfläche ihrer wäßrigen Lösung gegen Luft stark oberflächenaktiv sind, die Grenzflächenspannung an einem Öl-Wasser-System nur wenig beeinflussen. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten ist darin gelegen, daß für die Grenzflächenaktivität an der Grenzfläche flüssig/flüssig sowohl die Wasser- als auch die Öläffinität des aktiven Stoffes von Einfluß ist. "Eine maximale Grenzflächenaktivität ist dann zu erwarten, wenn sich beiderseits hohe Solvatationskräfte die Waage halten, d.h. wenn der betreffende Stoff trotz hoher Affinität sowohl für Wasser, als auch für Öl in beiden Phasen nur sehr wenig löslich ist."

Von den Meßverfahren für die Oberflächen- und Grenzflächenspannung kommt in erster Linie die sogenannte "Abreißmethode" in Frage. "Man mißt mit einer Waage die Kraft, die vermöge der Oberflächenspannung auf einen Abreißkörper (Platte, Ring, Drahtbügel), den man aus der Flüssigkeit hochzieht, im Augenblick des Abreißens ausgeübt wird. In diesem Falle darf man bei guter Benetzung annehmen, daß die Oberflächenspannung vertikal (nach unten gerichtet) am Abreißkörper angreift und somit voll zur Geltung kommt (14)."

3. Muskeleiweiß

a) Allgemeines

Das Muskeleiweiß ist ein kompliziert zusammengesetzter Stoff, der aus einer

Anzahl verschiedener Eiweißkörper besteht. Die Einteilung der Eiweißkörper wird nach ihrer Löslichkeit und nach ihrer Struktur vorgenommen: Man kann nach Grau (4) im Muskeleiweiß wasserlösliche und wasserunlösliche Eiweißstoffe unterscheiden. "Zu den löslichen gehören das wasserlösliche albuminartige Myogen und das in Salzlösungen lösliche Globulin X. Zu den unlöslichen Eiweißstoffen gehören die sogenannten geformten Muskeleiweiße, die also die äußere Form des Muskels ausmachen. Es handelt sich hier um das Aktin und das Myosin. Außer diesen Haupteiweißstoffen enthält der Muskel noch Tropomyosin (Bailey), ferner bei bestimmten Bedingungen den Komplex aus Aktin und Myosin, das Aktomyosin. Auch die sogenannten geformten Muskeleiweiße können durch Pufferlösungen unterschiedlicher Ionenstärke in Lösung gebracht werden."

Außerdem enthält der Muskel noch einen weiteren Eiweißkörper, das Myoglobin, das aus einem Farbstoff, dem Häm und einem Eiweiß globulinartiger Natur besteht. Dann ist noch das völlig unlösliche Stroma oder Sarkolemm, die bindegewebige Umhüllung der Muskelfasern, zu nennen.

Ferner wird in der Literatur unterschieden nach der Form der Eiweißmoleküle:

Man teilt die Eiweißkörper ein in fibrilläre (L-Myosin, F-Actin, Actomyosin) und globäre (Myogen, Myoalbumin, Globulin X) Proteine. Für die Form des Moleküls ist die Struktur seiner Polypeptidketten verantwortlich. In den Faserproteinen oder fibrillären Proteinen kommen die Peptidketten in gestreckterer Form vor, als in den Sphäroproteinen oder globären Proteinen. Die Sphäroproteine bestehen ebenfalls aus Peptidketten, die aber in so stark gefalteter und gedrungener Form vorliegen, daß die Eiweißmoleküle mehr oder weniger Kugelgestalt annehmen (8).

b) Myosin und Aktomyosin

Das Myosin hat prozentual den höchsten Anteil am Gesamtprotein: nach Meyer und Weber (19) etwa 40%, nach Hasselbach und Schneider (7) 51 - 53%, wobei 38% auf L-Myosin und 13 - 15% auf Aktin entfallen.

Die Myosinlösungen bestehen aus einer langsam sedimentierenden Komponente mit niedriger Strömungsdoppelbrechung, dem L-Myosin, und mehreren schnell sedimentierenden mit höherer Strömungsdoppelbrechung, den S-Myo-

Wohl (24). Straub (29) fand, daß die S-Myosine aus 2 fibr. Makro. Proteinen bestehen, nämlich aus L-Myosin und Aktin. Die Verbindung aus beiden wird Aktomyosin genannt.

Das schon genannte Aktin tritt in 2 Formen auf, die reversibel ineinander übergehen können. Im ruhenden Muskel liegt wahrscheinlich das F-Aktin (F = fadenförmig) vor, extrahierbar ist aber nur das G-Aktin (G = globulär).

Das Aktomyosin bildet sich bei einem Verlust an K und ATP, wie es post mortem durch Diffusion und enzymatische Spaltung eintritt (4) oder anders ausgedrückt: ATP vermag das Aktomyosin in seine Bestandteile zu dissoziieren (29, 21, 32). Diese dissoziierende Wirkung wurde auch bei anderen organischen und anorganischen Polyphosphaten beobachtet. Die Ursache dieser Dissoziation ist nach Szent-Györgyi (30) die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen Aktin- und L-Myosinmoleküle durch Vergrößerung ihrer negativen Gesamtladung.

Aktin wird durch die SH-Gruppen des L-Myosins gebunden. Dies wurde durch Versuche festgestellt, bei denen nach einer Blockierung der SH-Gruppen mit Salyrgan eine Verbindung zwischen Aktin und L-Myosin nicht mehr möglich war (16). Die Dissoziation beruht daher auf einer Verdrängung des Aktins aus der SH-Bindung des Myosins (32).

4. Die Extraktion von Muskeleiweißkörpern (MEK)

Die Muskelfaser wird von einem dünnen Häutchen, dem Sarkolemm oder Stroma umhüllt. Die längs verlaufenden Myofibrillen sind in das homogene, undifferenzierte Sarkoplasma eingebettet. Wenn das Eiweiß in Lösung gebracht werden soll, muß daher die Zellmembran zerstört werden. Die Zerstörung erfolgt im allgemeinen durch mechanische Zerkleinerung.

Der globuläre MEK kommt mit Wasser und verdünnten Salzlösungen leicht extrahiert werden, da er im Zellsaft in globulärer Form vorliegt. Sie diffundieren nach außen durch die Zellmembranen.

Die fibrillären MEK liegen in komplexen Verbindungen vor. Sie können nur extrahiert werden, wenn die Kohäsionskräfte, die diese Komplexe zusammenhalten, mit Hilfe von Salzlösungen überwunden werden. Bei einer Ionenstärke von $\mu = 0,6$ dieser Salzlösungen verzeichnen verschiedene Autoren übereinstimmend die besten Extraktionserfolge.

Auf die Extrahierbarkeit der fibrillären MEK ist außerdem eine intensive Zerkleinerung von großem Einfluß. Hasselbach und Schneider (7) konnten mit Pyrophosphat aus gewolftem Muskel nur L-Myosin und globäre Proteine extrahieren, aber kein Aktin. Erst bei alkalischer Reaktion ging Aktin langsam und unvollständig in Lösung. Bei einer intensiven Zerkleinerung mit dem Starmix gingen L-Myosin und Aktin gleichzeitig in Lösung, wobei mit dem Grade der mechanischen Zerstörung des Gewebes der Anteil an F-Aktin anstieg. Hasselbach und Schneider (7) sind der Ansicht, daß die langen Aktinfäden durch diese intensive mechanische Zerkleinerung in kürzere Teilchen zerschlagen werden, die aber nach dem Austritt in die Extraktionslösung zum Teil wieder regenerieren.

C. Eigene Untersuchungen

I. Material

Folgende Gewürzextrakte^{x)} wurden untersucht:

Gewürzessenz-Salz-Kompositionen (im Handel befindlich):

1.	Gewürzessenzsalz natürlich	8 09 21	- Würstchen
2.	" "	8 20 06	- Teewurst
3.	" "	8 20 09	- Hausmacher Leberwurst
4.	" "	8 20 10	- Delikateß-Leberwurst
5.	" "	8 20 11	- Salami, mit Knoblauch
6.	" "	8 20 20	- Bierwurst

Gewürzessenzen auf Ölbasis:

7. Pfefferextrakt aus weißem Pfeffer
8. Pfefferextrakt aus schwarzem Pfeffer
9. Majoranextrakt
10. Thymianextrakt
11. Muskatnußextrakt
12. Pimentextrakt
13. Muskatblütenextrakt
14. Cardamomenextrakt
15. Corianderextrakt
16. Nelkenblütenextrakt

Die Extrakte werden im weiteren mit den jeweiligen Nummern bezeichnet.

x) Es handelte sich teils um handelsübliche, teils um Halbfertigprodukte der
Fa. Haarmann u. Reimer, Holzminden

II. Versuche

1. Orientierende organoleptische Untersuchungen zur Löslichkeit der verwendeten Gewürzextrakte

Methodik:

Die Versuche wurden bei etwa 18°C durchgeführt. Es wurde bei den einzelnen Versuchsreihen eine 1%ige Mischung der Gewürzextrakte mit dem jeweiligen Lösungsmittel hergestellt (A. dest., reines Erdnußöl). Die Bestandteile wurden durch Umrühren gründlich gemischt und dann 10 Minuten stehen gelassen. Zunächst wurde beobachtet, inwieweit ein Inlösunggehen erfolgte. Anschließend wurde filtriert und geprüft, ob in das Lösungsmittel Gewürzkomponenten übergegangen waren.

a) Löslichkeit in Wasser

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Besprechung der Ergebnisse:

Aus Tabelle 1 kann folgendes entnommen werden:

Die Gewürzextrakte waren schlecht wasserlöslich, meist blieben sie am Boden des Glases kleben, Fettartige Bestandteile reicherten sich an der Wasseroberfläche an. Die Geschmacksintensität war unterschiedlich: Die Lösungen von 1 - 6, also von Extrakten auf Salzbasis und von 8 (schwarzer Pfeffer) wiesen leichten Eigengeschmack auf, die übrigen Lösungen waren entweder fast oder völlig geschmacklos. Außerdem enthielten die Proben 3, 4 (Salzkompositionen), 7 (weißer Pfeffer), 9 (Majoranextrakt), 11 (Muskatnußextrakt) und 15 (Corianderextrakt) wasserlösliche Farbstoffe; die entsprechenden "Lösungen" waren entweder leicht gelblich oder leicht rötlich gefärbt.

b) Löslichkeit der Extrakte in Erdnußöl

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Besprechung der Ergebnisse:

Die Gewürzextrakte waren alle in Öl löslich und zwar sehr viel besser als in

Tabelle 1: Löslichkeit der Gewürzextrakte in A. bidest.

Extrakt Nr. x)	Unlösliche Bestandteile im Sediment	Bestandteile der Flüssigkeitsschicht	Gewürzbestandteile der Lösung	Farbe der Lösung
1.	reichlich	fettig-ölige Bestandteile	leicht scharf und salzig	-
2.	"	"	fast geschmacklos	-
3.	"	"	leicht scharf und salzig	wasserlös. Farbstoff: leicht gelblich
4.	"	"	scharf u. leicht salzig	leicht gelblich
5.	"	"	leicht salzig	-
6.	keine; Lösung trüb suspensionsartig	"	"	-
7.	reichlich	"	fast geschmacklos	leicht gelblich
8.	"	"	leichter Pfeffer- geschmack	-
9.	"	keine	fast geschmacklos	gelblich
10.	Gesamtsubstanz sedimen- tiert; völlig ungelöst	keine	völlig geschmack- los	-
11.	reichlich	fettig-ölige Bestandteile	geschmacklos	leicht gelblich
12.	-	Extr. größtenteils an der Oberfläche	fast geschmacklos	-
13.	reichlich	fettig-ölige Bestandteile	geschmacklos	-
14.	-	Extrakt schwimmt	fast geschmacklos	-
15.	reichlich	fettig-ölige Bestandtei- le; suspensionsartig	"	leicht rötlich
16.	"	"	"	-

x) Die zugehörigen Bezeichnungen der Extrakte sind auf S. 8 angegeben.

Tabelle 2: Löslichkeit der Extrakte in reinem Erdnußöl

Extrakt Nr. x)	Unlösliche Bestandteile im Sediment	Bestandteile an der Flüssigkeitsoberfläche	Geschmack der Lösung	Farbe der Lösung
1.	reichlich	-	leichter Eigenge- schmack	farblos
2.	"	-	"	orange gefärbt
3.	reichlich	-	"	bräunlich
4.	"	-	"	gelblich
5.	"	-	"	"
6.	Gesamtsubstanz sedimen- tiert; völlig ungelöst	-	geschmacklos	farblos
7.	wenig	-	leichter Eigenge- schmack	gelblich
8.	"	-	"	orange
9.	fast gelöst	-	intensiver Eigenge- schmack	stark br., ungrün gelblich
10.	wenig	-	intensiver E.enge- schmack	bräunlich
11.	"	-	leichter E.engeschn.	leicht orange
12.	fast gelöst	-	"	bräunlich
13.	"	-	"	gelblich bis orange
14.	völlig gelöst	-	intensiver Eigengeschm.	bräunlich
15.	völlig gelöst	-	leichter Eigengeschm.	grünlich
16.	"	-	intensiver Eigenge- schmack	"

x) Die zugehörigen Bezeichnungen der Extrakte sind auf S. 8 angegeben.

Wasser. Nur Nr. 6 (Gewürzessenzsalz) blieb ungelöst, war geschmacklos und farblos. Der Eigengeschmack der Extraktlösungen in Öl war im Vergleich zu den in Wasser gelösten intensiver, nur Nr. 6, das ungelöst blieb, war völlig geschmacklos. Alle Extrakte mit Ausnahme von Nr. 1 und 6 (Salze) wiesen in Öl gut lösliche Farbstoffe auf.

2. Interfaciales Verhalten von löslichen Komponenten der Gewürzextrakte

a) Methodik:

Die Messungen von Oberflächen- und Grenzflächenspannung wurden nach der statischen und zwar nach der Abreißmethode vorgenommen. Als Meßinstrument diente das Interfacialtensiometer nach Lecomte de Noüy (20), modifiziert nach Seelich (26), (Fa. A. Krüss, Hamburg). Genaue Beschreibungen des Gerätes, des Meßvorganges und der Reinigung der Gläser sind bei Gruber (5) und Lorenz (18) zu finden.

Die Gewürze wurden mit dem jeweiligen Lösungsmittel (Wasser, Öl, Aktomyosin) gemischt und dann nach gründlichem Umrühren filtriert. Einerseits waren nach den Versuchen über die Löslichkeit zumindest in Wasser nur geringe Anteile der Extrakte löslich. Andererseits soll der Einfachheit halber der Ausdruck "Lösung" weiter verwandt werden.

Die Messungen wurden nach 10 Minuten vorgenommen. Es wurden jeweils die Oberflächenspannungen von 1%igen und 0,1%igen Lösungen der Gewürzextrakte gemessen und deren Grenzflächenspannung gegen die konträre Phase (Wasser/Öl; Öl/Wasser, Öl/Aktomyosinlösung; Aktomyosinlösung/Öl).

Die Messungen wurden bei etwa 18°C vorgenommen. Die Werte in den Tabellen stellen Mittelwerte aus verschiedenen Ansätzen und etwa 2 - 3 Messungen dar.

Bei einer Spannungseniedrigung um mindestens 1 dyn/cm wurde das Gewürz als aktiv bezeichnet.

Die Aktomyosinlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

Zur Gewinnung von Aktomyosin wurde schlachtwarmes Jungbullenfleisch und zwar die Glutaeenmuskulatur verwendet. Das Fleisch wurde nach dem Abkühlen von Sehnen und Fett befreit, im Starmix zerkleinert und mit der 5fachen Menge gekühlter Weber'scher Lösung (0,5 mol KCl, 0,04 mol NaHCO₃,

0,01 mol Na_2CO_3) versetzt und anschließend für 24 Stunden bei ca. 4°C zur Extraktion des Aktomyosins im Kühlschrank belassen. Danach wurde nochmals Weber'sche Lösung zugegeben und die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert. Die Flüssigkeit mit den gelösten Proteinen wurde nun mit der 10fachen Menge A. dest. verdünnt, wobei das Aktomyosin ausfiel. Das auf diese Art gewonnene Aktomyosin wurde mehrmals mit A. dest. gewaschen, um alle wasserlöslichen Anteile zu entfernen. Schließlich wurde das Aktomyosin in 0,6 mol NaCl-Lösung wieder aufgelöst.

Der Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt und dann die Konzentration des Aktomyosins mit 0,6 mol NaCl eingestellt.

b) Interfaciales Verhalten von wasserlöslichen Gewürzbestandteilen

Die Versuchsergebnisse zum Einfluß der Gewürzextrakte auf die Oberflächenspannung von A. bidest. und deren Grenzflächenspannung gegenüber Erdnußöl sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß alle Gewürzextrakte in 1%iger Lösung eine starke Oberflächenaktivität aufwiesen. Die kleinste Differenz zur gewürzfreien Kontrolle betrug 7,3 dyn/cm, die größte 24,0 dyn/cm. Bei den 0,1%igen Lösungen der Gewürze in A. bidest. war zwar noch ein Großteil aktiv, aber nicht mehr in dem Maße wie in 1%iger Lösung.

Als grenzflächenaktiv erwiesen sich im wesentlichen die Gewürzessenzsalze in 1%iger Lösung, in 0,1%iger Lösung nur noch zum Teil. Von den eigentlichen Gewürzextrakten waren nur Pfeffer und Majoranextrakt etwas niedriger als die gewürzfreie Kontrolle.

c) Beeinflussung der Oberflächenspannung von Erdnußöl sowie dessen Grenzflächenspannung gegen bidestilliertes Wasser und Aktomyosinlösung durch Gewürzextrakte

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle 4 geht hervor, daß die Gewürzextrakte trotz besserer Löslichkeit in Öl alle sowohl in 1%iger wie auch in 0,1%iger Lösung oberflächenin-aktiv waren.

Tabelle 3: Oberflächenspannung der Lösungen von Gewürzextrakten in bidestilliertem Wasser und deren Grenzflächenspannung gegen reines Erdnußöl

Nr. und Bezeichnung der Gewürzextrakte	Oberflächenspannungen in dyn/cm		Grenzflächenspannungen in dyn/cm	
	1 %ige Lösung	0, 1 %ige Lösung	1 %ige Lösung	gegenüber reinem Erdnußöl 0, 1 %ige Lösung
1 Gewürzessenzsalz 80921	54, 7	73, 0	18, 3	23, 0
2 " 82006	60, 6	72, 0	19, 0	21, 4
3 " 82009	56, 5	69, 2	21, 5	21, 7
4 " 82010	57, 2	49, 2	20, 1	20, 3
5 " 82011	64, 3	73, 0	21, 6	23, 6
6 " 82020	65, 7	72, 0	19, 0	21, 5
7 Pfefferextr. a. w. Pfeffer	64, 3	72, 2	22, 0	22, 7
8 Pfefferextr. a. schw. Pfeffer	58, 5	59, 3	22, 1	21, 6
9 Majoranextrakt	55, 0	69, 4	21, 7	22, 4
10 Thymianextrakt	61, 7	74, 7	22, 7	32, 7
11 Muskatnußextrakt	64, 5	72, 8	23, 4	22, 8
12 Pimentextrakt	51, 7	71, 0	22, 0	23, 7
13 Muskatblütenextrakt	54, 7	69, 5	22, 3	23, 3
14 Cardamomenextrakt	57, 3	70, 8	22, 5	23, 4
15 Corianderextrakt	62, 2	72, 7	22, 8	23, 7
16 Nelkenblütenextrakt	49, 0	70, 4	22, 7	23, 0
Kontrolle	A. bidest. 73, 0		Wasser/Öl 22, 7	

Tabelle 4: Oberflächenspannung der Lösungen von Gewürzextrakten in Erdnußöl sowie deren Grenzflächenspannungen gegen bidestilliertes Wasser und Aktomyosinlösung

Nr. der Extrakte ^{x)}	Oberflächenspannungen in dyn/cm		Grenzflächenspannungen in dyn/cm gegenüber A. bidest.		Grenzflächenspannungen in dyn/cm gegenüber 0,1%iger Aktomyosinlösung	
	1% Lösung	0,1% Lösung	1%ige Lösung	0,1%ige Lösung	1%ige Lösung	0,1%ige Lösung
1	34,4	34,3	23,9	22,4	12,7	10,4
2	34,6	34,5	20,7	21,6	11,7	11,4
3	34,4	34,5	24,5	21,7	12,8	11,2
4	34,8	34,7	23,8	22,8	13,3	11,0
5	34,8	34,4	22,0	23,0	13,5	11,3
6	35,0	34,8	24,4	22,4	12,3	11,0
7	34,7	34,5	21,0	22,0	13,5	11,7
8	35,0	34,6	18,2	21,8	11,0	10,2
9	34,8	34,9	15,1	22,2	11,3	12,0
10	34,4	34,5	16,4	20,7	11,7	10,4
11	35,1	34,6	22,5	22,8	12,7	10,4
12	35,0	34,6	16,7	22,6	10,7	11,7
13	34,6	34,7	16,8	20,7	9,3	11,7
14	34,4	34,7	11,6	17,1	7,6	10,7
15	34,8	34,5	20,8	22,8	8,5	10,7
16	34,6	34,5	17,3	22,1	11,3	12,3
Kontrolle	Öl 34,7		Wasser/Öl 22,7		Aktomyosin/Öl 10,7	

x) siehe Material S. 8

Gegenüber bidestilliertem Wasser waren 10 Extrakte (2, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16) grenzflächenaktiv, in 0,1%iger Lösung nur noch 4 davon (2, 10, 13, 14). Gegenüber Aktomyosin waren es noch weniger - in 1%iger Lösung drei (13, 14, 15), in 0,1%iger Lösung keines mehr.

d) Beeinflussung der Oberflächenspannung von 0,1%iger Aktomyosinlösung und deren Grenzflächenspannung gegenüber Erdnußöl durch Gewürzextrakte

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

In Tabelle 5 wurde auf die 0,1%ige Lösung der Gewürzextrakte verzichtet, da schon in 1%iger Lösung keinerlei Grenzflächenaktivität festzustellen war.

Aus Tabelle 5 geht hervor, daß in Aktomyosinlösung in 1%iger und 0,1%iger Lösung alle Gewürzextrakte oberflächenaktiv waren. Eine Grenzflächenaktivität gegenüber Erdnußöl war nicht vorhanden.

e) Vergleich von Naturgewürzen mit Extrakten hinsichtlich des Einflusses auf die Oberflächenspannung von A. bidest. und Erdnußöl und deren Grenzflächenspannungen gegenüber Erdnußöl bzw. A. bidest.

Methodik:

Abweichend von dem bisherigen Untersuchungsverfahren wurden statt der Gewürzextrakte naturbelassene Gewürze verwendet, die aus der gleichen Charge stammten, aus der auch die Extrakte hergestellt worden waren.

Die Gewürze wurden vor dem Versuchsansatz mittels einer Culatti-Mühle zerkleinert. Die Untersuchungen beschränkten sich auf den Vergleich von Muskatnuß, weißem Pfeffer, Coriander und Majoran.

Aus technischen Gründen war die gleichzeitige Untersuchung von Extrakten und Naturgewürzen nicht möglich, so daß in den Tabellen 6 und 7 die jeweils unterschiedlichen Werte für die gewürzfreien Kontrollen zu berücksichtigen sind.

Von den Naturgewürzen wurden nur 1%ige Lösungen hergestellt.

Die Versuche sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 5: Oberflächenspannung der Lösungen von Gewürzextrakten in 0, 1%igem Aktomyosin und deren Grenzflächenspannungen gegenüber reinem Erdnußöl

Nr. und Bezeichnung der Gewürzextrakte	Oberflächenspannungen in dyn/cm		Grenzflächenspannungen in dyn/cm gegenüber reinem Erdnußöl
	1%ige Lösung	0, 1%ige Lösung	
1 Gewürzessenzsalz 80921	55, 6	53, 2	13, 8
2 " 82006	50, 5	51, 7	10, 4
3 " 82009	48, 8	52, 0	13, 5
4 " 82010	56, 3	53, 5	15, 0
5 " 82011	53, 5	51, 1	13, 0
6 " 82020	53, 6	53, 4	12, 0
7 Pfefferextr. a. w. Pfeffer	54, 1	53, 3	12, 2
8 Pfefferextr. a. schw. Pfeffer	52, 4	51, 7	11, 6
9 Majoranextrakt	52, 4	53, 1	13, 0
10 Thymianextrakt	55, 1	52, 2	12, 3
11 Muskatnußextrakt	53, 2	53, 4	13, 4
12 Pimentextrakt	47, 4	53, 1	12, 8
13 Muskatblütenextrakt	51, 6	54, 5	13, 3
14 Cardamomenextrakt	49, 6	53, 0	12, 3
15 Corianderextrakt	49, 1	54, 8	12, 7
16 Nelkenblütenextrakt	45, 7	52, 2	15, 0
Kontrolle	Aktomyosin 57, 4		Aktomyosin/Öl 10, 7

Tabelle 6: Vergleich von Naturgewürzen und Extrakten hinsichtlich des Einflusses auf die Oberflächenspannung von A.bidest. und dessen Grenzflächenspannung gegenüber reinem Erdnußöl

Bezeichnung der Gewürze	Oberflächenspannungen in dyn/cm		Grenzflächenspannungen in dyn/cm	
	Naturgewürz	Extrakt	Naturgewürz	Extrakt
Weißer Pfeffer	62, 4	64, 3	22, 6	22, 0
Majoran	53, 5	55, 0	16, 4	21, 7
Muskatnuß	59, 1	64, 5	22, 8	23, 4
Coriander	54, 7	62, 2	17, 5	22, 8
Gewürzfreie Kontrolle	73, 6	73, 0	23, 4	22, 7

Tabelle 7: Vergleich von Naturgewürzen und Extrakten hinsichtlich des Einflusses auf die Oberflächenspannung von reinem Erdnußöl und dessen Grenzflächenspannung gegenüber A. bidest.

Bezeichnung der Gewürze	Oberflächenspannungen in dyn/cm		Grenzflächenspannungen in dyn/cm	
	Naturgewürz	Extrakt	Naturgewürz	Extrakt
Weißer Pfeffer	36, 8	34, 7	25, 1	21, 0
Majoran	36, 6	34, 8	25, 2	15, 1
Muskatnuß	35, 8	35, 1	25, 1	22, 5
Coriander	36, 8	34, 8	25, 5	20, 8
Gewürzfreie Kontrolle	35, 8	34, 7	23, 4	22, 7

Aus den Tabellen 3 - 5 geht hervor, daß alle naturbelassenen Gewürze die Oberflächenspannung von dest. Wasser stärker senken als die Extrakte; auch die Grenzflächenspannung gegenüber Öl wird zumindest von Majoran- und Coriander stärker gesenkt als durch die entsprechenden Extrakte. Die Aufschwemmung der natürlichen Gewürze in Öl zeigte dagegen praktisch keine Änderung gegenüber den Extrakten.

f) Zusammenfassende Besprechung der Ergebnisse

Aus den in den Tabellen 3 - 5 gefundenen Ergebnissen läßt sich nun Folgendes zusammenstellen:

Die Oberflächenspannung wurde durch Gewürzextrakte nur in A. bidest. und in Aktomyosinlösung gesenkt; in ersterem relativ stärker als in letzterem. In Öl gelöst und die Gewürzextrakte alle oberflächeninaktiv.

Die Beeinflussung der Grenzflächenaktivität ist unterschiedlich:

Die Grenzflächenspannung von Gewürzextrakten in A. bidest. gegenüber Öl wird nur durch Gewürzenenzyalze gesenkt. Wenn man die Extrakte in Öl löst, wird die Spannung gegenüber A. bidest. von mehr als der Hälfte der 1%igen Zusätze stärker gesenkt, gegenüber Aktomyosin nur noch durch einzelne Extrakte. Aufgelöst in Aktomyosin zeigte in 1%iger Lösung kein Extrakt Grenzflächenaktivität.

Die Naturgewürze zeigten in A. bidest. starke Oberflächenaktivität, gegenüber Öl waren sie zum Teil grenzflächenaktiv. In Öl gelöst war keine Oberflächen- und Grenzflächenaktivität vorhanden.

3. Wirkung der Gewürzextrakte auf die Extraktion von Muskelweiß

a) Methodik:

Zu den Extraktionsversuchen wurde mindestens 3 Tage altes Bullenfleisch vom Schlegel verwendet. Das Fleisch wurde geschabt und 50 g davon wurden mit 100 ml 0,1% in NaCl eine Minute im Starmix gemacht. Von dieser Mischung wurden je 60 g in Erlenmeyerkolben eingewogen, mit einer im Mixer hergestellten Mischung (1/2 Minute) aus 0,22 g Gewürzextrakt und 160 g 0,2% in NaCl versetzt und anschließend eine Stunde bei 60°C mit dem Magnetrührer gerührt. Die Gewürzextrakte wurden in den für die Fleischwareherstel-

lung empfohlenen Konzentrationen (1 g auf 1000 g) mit Fleischbrei vermischt. Dann wurde die Mischung 10 Minuten zentrifugiert bei 10 000 x g und 0°C.

Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, gewogen und von 10 g der N-Gehalt nach Kjeldahl bestimmt. Zur Kontrolle wurden von jeder Versuchsreihe Blindproben ohne Gewürzextrakte angesetzt. Bei Gewürzen auf Salzbasis wurden noch 0,22 g NaCl zugesetzt.

Anschließend wurde auf folgende Weise das extrahierte Rohprotein in % Gesamtprotein berechnet:

$$\frac{x \cdot 0,0014 \cdot 10 \cdot 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ N} \quad \begin{array}{l} x = \text{die titrierte Menge} \\ \frac{n}{10} \text{ NaOH der N-Bestimmung} \\ \text{nach Kjeldahl} \end{array}$$

$$\% \text{ N} \cdot x \cdot 6,25 = \text{Rohprotein in 10 ml Extrakt}$$

$$\frac{\% \text{ Rohprotein} \cdot x \cdot \text{Extraktmenge}}{100} = \begin{array}{l} \text{Extrahiertes Rohprotein aus 20 g} \\ \text{Fleisch} \end{array}$$

$$\text{Extrahiertes Rohprotein} \cdot 5 = \begin{array}{l} \text{Extrahiertes Rohprotein in 100 g} \\ \text{Fleisch} \end{array}$$

$$\frac{\dots \cdot x \cdot 100}{\text{Gesamtprotein im Fleisch}} \text{ in } \% =$$

Extrahiertes Rohprotein in % Gesamtprotein

b) Ergebnisse der Extraktionsversuche

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Mit jedem Gewürzextrakt wurden 7 Extraktionsversuche vorgenommen. Allerdings wurden nicht immer alle sieben Proben berücksichtigt, da manche Werte nicht zu verwenden waren.

Die Tabelle weist den jeweiligen Mittelwert, die mittlere quadratische Abweichung und die statistische Sicherung auf.

Tabelle 8 : Beeinflussung der Extrahierbarkeit von Muskelprotein durch Gewürzextrakte

Bezeichnung des Extraktes	N	extrahiertes Rohprotein in % des Gesamtproteins / $\bar{x}$	s^2	statistische Sicherung gegenüber Kontrolle
Gewürzessenzsalz 80921	6	30, 87	16, 50996	-
" 82006	5	37, 38	7, 62630	2 = 0, 02
" 82009	6	30, 19	11, 8000	-
" 82010	6	34, 36	16, 04704	-
" 82011	4	32, 81	11, 29820	-
" 82020	6	37, 12	13, 29780	2 = 0, 10
Kontrolle ohne Gewürz + 0, 22 g NaCl		30, 34	13, 83482	
Pfefferextr. a. w. Pfeffer	6	34, 36	14, 81812	-
Pfefferextr. a. schw. Pfeffer	6	41, 55	9, 55238	2 = 0, 01
Majoranextrakt	6	41, 39	23, 51812	2 = 0, 01
Thymianextrakt	6	32, 05	12, 11204	-
Muskatnußextrakt	5	35, 55	50, 24117	-
Pimentextrakt	7	35, 78	15, 46100	-
Muskatblütenextrakt	6	38, 70	22, 38934	-
Cardamomenextrakt	7	32, 98	17, 01326	-
Corianderextrakt	6	32, 36	35, 23308	-
Nelkenblütenextrakt	6	30, 80	12, 60766	-
Gewürzfreie Kontrolle	7	33, 23	2, 57425	-

x) Zeichenerklärung s. S. 24

aa) Hauptversuche

Eine statistisch gesicherte extraktionsfördernde Wirkung im Vergleich zur Kontrolle zeigten nur 4 Gewürzextrakte:

Gewürzessenzsalz natürlich 8 20 06 - Teewurst

Gewürzessenzsalz natürlich 8 20 20 - Bierwurst

Pfefferextrakt aus schwarzem Pfeffer

Majoranextrakt

bb) Eiweißgehalte von Gewürzextrakten

Um auszuschließen, daß die extraktionsfördernde Wirkung eventuell auf einem hohen N-Gehalt der Gewürzextrakte beruht, wurde eine N-Bestimmung der Gewürzextrakte nach Kjeldahl durchgeführt, die in Tabelle 12 zusammengestellt ist.

Tabelle 12 : Rohproteingehalte von Gewürzextrakten

Nr.	Bezeichnung des Extraktes	N/in %	Rohproteingehalt (N x 6,25) in g/0,22 g Gewürzextrakt
2	Gewürzess.,salz 8 20 06	2,8	0,0385
6	" 8 20 20	5,6	0,0770
8	Pfefferextr. a.schw.Pfeffer	8,4	0,1155
9	Majoranextrakt	11,2	0,1540

Umgerechnet auf 0,22 g Gewürzextrakt ist der N-Gehalt der Extrakte so niedrig, daß er bei der Beurteilung der Extraktionsversuche vernachlässigt werden kann und unmöglich eine extraktionsfördernde Wirkung verursachen kann.

Der N-Gehalt der Extrakte aus schwarzem Pfeffer und Majoran liegt sogar etwas niedriger als der N-Gehalt der natürlichen Gewürze: schwarzer Pfeffer 12,72; Majoran 14,31 (31).

cc) Vergleichende Extraktionsversuche mit erwärmten und nicht erwärmten Gewürzextrakten

Da einige Gewürzextrakte sehr schlecht löslich waren, z.B. Majoranextrakt, und meist als Klumpen an der Oberfläche der Kochsalzlösung schwammen, wurde eine weitere Versuchsreihe mit erwärmten Gewürzen durchgeführt.

Von den in den bisherigen Versuchen als extraktionsfördernd bekannten Extrakten wurden je 3 Proben (mit 3 Kontrollen) angesetzt. Die Gewürze wurden mit 160 ml NaCl auf etwa 80°C erwärmt. Nach ihrer Abkühlung wurde nach derselben Methodik verfahren wie bei den ersten Extraktionsversuchen auf S. 19.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

In Tabelle 11 sind vergleichsweise und auch als nochmalige Kontrolle der in Tabelle 8 dargestellten Ergebnisse Extraktionsversuche mit nicht erwärmten Gewürzextrakten zusammengestellt.

Besprechung der Ergebnisse aus Tabelle 10 und 11:

Durch die Erwärmung der Gewürze mit 0,6 mol NaCl war zwar die Löslichkeit der Extrakte tatsächlich besser; allerdings verschwand deren extraktionsfördernde Wirkung mit Ausnahme des Extraktes aus schwarzem Pfeffer, dessen Wirkung gegenüber der Kontrolle noch statistisch gesichert war. Daß allerdings bei den in Tabelle 10 dargestellten Versuchen die Kontrollen relativ hohe Werte aufgewiesen haben und damit den Erwärmungseffekt möglicherweise noch "gefördert" haben, läßt sich aus den in Tabelle 11 zusammengefaßten Kontrollversuchen entnehmen. Die Kontrollen weisen hier durchschnittlich niedrigere Werte auf. Bei den hier wirksamen, nicht erwärmten Extrakten, ist die fördernde Wirkung auf die Extrahierbarkeit von Muskeleiweiß deutlich zu erkennen.

dd) Orientierender Versuch über die Natur der extraktionsfördernden Gewürzextraktkomponenten

Die Extraktion von Muskeleiweiß wird bekanntlich durch Polyphosphate gefördert. Um festzustellen, ob für die extraktionsfördernde Wirkung der vier Gewürzextrakte eventuell Polyphosphate verantwortlich sind, wurde ein Chromatogramm angefertigt.

Tabelle 10: Versuche mit Muskeleiweiß-extraktionsfördernden, jedoch erwärmten Gewürzextrakten

Bezeichnung des Extraktes	N	extrahiertes Rohprotein in % des Gesamtproteins/ $\bar{x}$	s^2	Statistische Sicherung gegenüber Kontrolle
Gewürzessenzsalz 82006	3	37, 91	3, 2631	-
Kontrolle ohne Gewürz	3	37, 55	0, 8405	
Gewürzessenzsalz 82020	3	36, 08	3, 3855	-
Kontrolle ohne Gewürz	3	32, 79	14, 2900	
Pfefferextrakt a. schw. Pfeffer	3	40, 34	0, 0008	p = 0, 05
Kontrolle ohne Gewürz	3	37, 06	0, 0204	
Majoranextrakt	3	40, 47	11, 8400	-
Kontrolle ohne Gewürz	3	33, 94	12, 3296	

x) N = Anzahl der Proben

$\bar{x}$ = Mittelwert

s^2 = Streuung

Tabelle 11: Versuche mit Muskeleiweiß-extraktionsfördernden Gewürzen (Kontrolle zu Tabelle 11)

Bezeichnung des Extraktes	N	extrahiertes Rohprotein in % des Gesamtproteins/ $\bar{x}$	s^2	Statistische Sicherung gegenüber Kontrolle
Gewürzessenzalz 82006	2	44, 21	0, 0098	p = 0, 01
Kontrolle ohne Gewürz	3	32, 18	6, 6314	
Gewürzessenzalz 82020	3	38, 07	6, 6391	p = 0, 05
Kontrolle ohne Gewürz	3	32, 06	3, 5427	
Pfefferextrakt a. schw. Pfeffer	3	43, 66	0, 1957	p = 0, 001
Kontrolle ohne Gewürz	3	34, 99	0, 0332	
Majoranextrakt	3	42, 76	9, 4613	p = 0, 05
Kontrolle ohne Gewürz	3	33, 66	6, 7448	

Methodik:

Die Methodik wurde aus einer Arbeit von Köberlein und Mair-Waldburg (13) entnommen.

Es wurde das härtere Chromatographierpapier (Schleicher & Schüll Nr. 2045 b) verwendet. Als Fließmittel dienten 70 ml Isopropylalkohol, 10 ml Wasser, 20 ml 20%ige Trichloressigsäure und 0,3 ml 25%iges Ammoniak.

Das Chromatogramm wurde qualitativ ausgewertet. Das getrocknete Chromatogramm wurde daher mit wäßriger Eisenrhodanidlösung besprüht. Die Zusammensetzung der wäßrigen Eisenrhodanidlösung ist folgende: "2 Vol 0,1%ige Eisen (III) - chloridlösung und 1 Vol einer 1%igen Ammonrhodanidlösung werden mit 3 Vol von destilliertem Butylalkohol ausgeschüttelt. Der vom $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ rot gefärbte Butylalkohol dient als Reagens." (13)

Die Polyphosphate heben sich weiß vom roten Hintergrund ab.

Ergebnis:

Polyphosphate konnten nicht nachgewiesen werden.

D. Diskussion

Wie schon einleitend erwähnt wurde, ist die Anwendung von Gewürzen auch bei der Fleischwarenherstellung darauf ausgerichtet, das Aroma der einzelnen Erzeugnisse abzurunden oder diesen spezifische Geschmacksrichtungen zu geben. Manchmal müssen bei der Verwendung bestimmter Zusatzstoffe neben dem zweckdienlichen Effekt auch Nachteile in Kauf genommen werden. Dieses trifft ebenso für manche Gewürze zu, die je nach ihrer Gewinnung zum Teil mit ganz erheblichen Mengen an Keimen, insbesondere mit Sporenbildnern behaftet sein können, was nicht selten als Ursache von Fehlfabrikaten beschrieben wurde (1, 3, 9, 22, 11). Um diesem zu steuern, hat man zunächst naturbelassene Gewürze auf verschiedenem Wege entkeimt (6, 12, 22). Außerdem wurde versucht, die Würzstoffe mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, wodurch der Keimgehalt auf ein Minimum reduziert wird, abgesehen davon, daß diese Extrakte auch zum Teil bakterizid wirken (34). Gewürzextrakte oder daraus hergestellte Gewürzpräparate können für automatisierte Herstellungsverfahren von Fleischwaren gewisse Vorteile bieten.

Schon bevor sich die Wissenschaft mit technologischen Problemen befaßt hat, wurde festgestellt, daß Gewürze nicht nur in geschmacklicher, sondern auch in technologischer Hinsicht günstige Wirkungen auf Lebensmittel haben können, abgesehen davon, daß diätetisch und pharmakologisch vorteilhafte Effekte beobachtet werden.

Im Vordergrund technologisch positiver Wirkungen steht wohl die Ranzigkeitshemmende Wirkung, die schon seit alters her bei verschiedenen Völkern bekannt ist. Sie konnte auch wissenschaftlich bestätigt werden.

Kotter und Mitarbeiter (15) haben die Frage geprüft, ob und inwieweit Gewürze grenzflächenaktiv wirksam sind, da diesen Eigenschaften sowohl bei der Brühwurst- als auch bei der Rohwurstherstellung Bedeutung zukommen könnte. Bei ersterer könnte die emulgierende Wirkung des Muskeleiweißes verstärkt werden, bei letzterer kann die Erhöhung der Grenzflächenaktivität des "interpartikulären" Muskelsaftes die Bindung des Wurstgutes fördern. In den genannten Untersuchungen wurde für einige naturbelassene Gewürze tatsächlich eine Beeinflussung von Ober- und Grenzflächenspannung notiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden primär Gewürzextrakte und Gewürzessenzsalze

untersucht. Im Gegensatz zu den Naturgewürzen sind in diesen Extrakten nur noch die mit einem organischen Lösungsmittel extrahierten, überwiegend fettlöslichen Stoffe enthalten, was auch in den orientierenden Versuchen zur Löslichkeit der Extrakte zum Ausdruck kam. Die Extrakte waren in Wasser praktisch kaum, in Öl dagegen sehr gut, z.T. vollkommen löslich. Allerdings waren, wie die Geschmacksproben zeigten, auch im Wasser Geschmacksstoffe teilweise in Lösung gegangen. Die Löslichkeit der Geschmacksstoffe in Wasser wurde offenbar durch die Trägersubstanz in den Gewürzsalzen gefördert.

Oberflächen- und Grenzflächenaktivität der Gewürzextrakte waren in den einzelnen "Lösungsmitteln" sehr unterschiedlich. In A.bidest. und Aktomyosin waren alle Extrakte oberflächenaktiv, in Erdnußöl dagegen keiner. Grenzflächenaktivität gegenüber Erdnußöl war nur bei den in bidestilliertem Wasser gelösten Gewürzessenzsalzen vorhanden. In dem ohnehin schon stark grenzflächenaktiven Aktomyosin konnte durch die Extrakte keine weitere Senkung der Grenzflächenspannung gegenüber Öl bewirkt werden. In Öl waren die Extrakte gegenüber bidestilliertem Wasser vereinzelt grenzflächenaktiv.

Wie aus den verschiedenen Ergebnissen (Tab. 3 - 5) zu ersehen ist, spielt die Konzentration der Extrakte offenbar eine entscheidende Rolle. Die Oberflächen- und Grenzflächenaktivität der Extrakte ist bei höherer Konzentration stärker. Bei der an die Fleischwarenherstellung angelehnten Konzentration von 0,1% ergaben sich in keinem System wesentliche Änderungen der Oberflächen- oder Grenzflächenspannung mit Ausnahme von Cardamomenextrakt, der, in Öl gelöst, die Grenzflächenspannung gegenüber Wasser erheblich senkte.

Vergleicht man die Oberflächenaktivität der natürlichen Gewürze mit derjenigen der Extrakte, so sind erstere in bidestilliertem Wasser stärker aktiv als letztere, während in Öl gelöst beide inaktiv sind. Die Grenzflächenspannung von Wasser gegenüber Öl wurde durch natürliche Gewürze stärker gesenkt als durch Extrakte, während das Öl durch Naturgewürze nicht, durch Extrakte zum Teil grenzflächenaktiver wurde.

Auch die mit natürlichen Gewürzen von Kotter und Mitarbeitern (15) durchgeführten ähnlichen Versuche zeigten im allgemeinen stärkere Oberflächen- und Grenzflächenaktivitäten als die Extrakte der eigenen Untersuchungen. Offenbar sind diese Unterschiede, wie auch der durchgeführte eigene Vergleich zeigt, nicht allein darin begründet, daß die o.a. Autoren die Gewürz-

lösungen 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrten. Es läßt sich aus beiden Untersuchungen der Schluß ziehen, daß im naturbelassenen Gewürz mehr oberflächen- und grenzflächenwirksame Stoffe enthalten sind.

Während bei einigen Naturgewürzen (Paprika, Chillies und Cardamom) die Steigerung der Grenzflächenaktivität auch praktisch beachtlich ist (15), ergibt sich für die Extrakte in dieser Hinsicht keine Bedeutung, zumal bei Aktomyosin auch mit der 10fachen der gewerbeüblichen Extraktkonzentration keine Änderung der Grenzflächenspannung gegenüber Öl zu beobachten war.

Vom technologischen Gesichtspunkt sind dagegen die Ergebnisse der Extraktionsversuche bemerkenswert. Vier Gewürzextrakte förderten die Extraktion von Muskeleiweiß. Es handelt sich um 2 Gewürzessenzsalze (8 20 06 - Tee- wurst und 8 20 20 - Bierwurst) und um die Extrakte aus schwarzem Pfeffer und Majoran. Zwar zeigten auch noch einige andere Extrakte eine ähnliche Wirkung, was sich aber statistisch gegenüber der gewürzfreien Kontrolle nicht sichern ließ.

Die Tatsache, daß durch Erwärmen der Extrakte die extraktionsfördernde Wirkung auf Muskeleiweiß beeinträchtigt wurde, läßt den Schluß zu, daß dieser Effekt durch aetherische Öle oder durch Fermente ausgelöst wird, die durch Erwärmen flüchtig werden bzw. ihre Wirksamkeit verlieren. Nach dem Erwärmen zeigten drei von vier Extrakten nämlich keine extraktionsfördernde Wirkung mehr. (Allerdings lagen bei dieser Versuchsreihe die Kontrollwerte etwas hoch, was vermutlich auf mikrobielle Proteolyse zurückzuführen ist, so daß dadurch der "Erwärmungseffekt" möglicherweise noch gefördert wurde.)

Eine orientierende Untersuchung zeigte, daß organische Polyphosphate für die erwähnte Wirkung nicht in Betracht kommen.

E. Zusammenfassung

1. 16 Gewürzextrakte wurden organoleptisch auf Löslichkeit in Wasser und Öl, ferner hinsichtlich ihres interfacialen Verhaltens und ihrer Wirkung auf die Extrahierbarkeit von Muskeleiweiß untersucht.
2. Die Proben erwiesen sich als schlecht wasserlöslich, waren aber in Öl gut löslich.
3. Während in 1%iger Konzentration noch deutliche Senkungen von Ober- und Grenzflächenspannung zu notieren waren, konnte bei einer der Fleischwarenherstellung entsprechenden Konzentration von 0,1% keine wesentliche Beeinflussung mehr beobachtet werden.
4. Natürliche Gewürze zeigten eine etwas stärkere Beeinflussung der Oberflächenaktivität, z.T. auch der Grenzflächenaktivität als deren Extrakte.
5. Von den 16 Gewürzextrakten zeigten 4 (zwei Gewürzessenzsalze sowie die Extrakte von schwarzem Pfeffer und Majoran) extraktionsfördernde Wirkung auf Muskeleiweiß.

F. Literaturverzeichnis

1. Cook, B.B.,
H.F. Morgan und
M.B. Smith: Le rôle du sel et des épices dans la
stabilité des produits de charcuterie.
Rev. Conserve, 4 (1951), 89;
2. Coretti, K.: Der Keimgehalt von Gewürzen.
Fleischwirtschaft 6 (1955), 305;
3. Fabian, F.W.,
C.F. Krehl und
N.W. Little: The rôle of spices in pickledfood spoilage.
Food-Res. 4 (1939), 269, ref. in
Z. Unters. Lebensmittel 80 (1940), 187;
4. Grau, R.: Fleisch und Fleischwaren.
Band 7, Berlin, Verlag A.W. Hayn's Erben
1960;
5. Gruber, R.: Über die Grenzflächenaktivität verschiede-
ner Brätzusätze.
Vet. med. Diss. München 1953, S. 24;
6. Hall, L.A.: New factor in food quality control.
Reduction in micro-organism content of
spices and flavoring herbs paves the way for
less spoilage and improved eating quality
in spice-containing foods.
Food Industr. 10 (1938), 424, 467
ref. in Z. Unters. Lebensmittel, 79 (1940),
317;
7. Hasselbach, W. und
G. Schneider: Der L-Myosin- und Aktinegehalt des
Kaninchenmuskels.
Biochem. Z. 321 (1951), 462;
8. Hellmann, H.: Eiweiß.
Verlag Curt E. Schwab, Stuttgart, 1952;
9. Hille, J.: Der Keimgehalt der Gewürze Majoran,
weißer Pfeffer, Nelken und seine Bedeu-
tung in der Wurstfabrikation.
Diss. med. vet. Berlin (1937) Nr. 1872;

10. Hintermaier, A.: Terminologie und Einteilung der grenzflächen-
aktiven Stoffe.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 59 (1957), 369;
11. Hüttmann, H.: Untersuchungen über den Keimgehalt der in
Deutschland üblichen Gewürze und seine Be-
deutung zur Entstehung von Fehlfabrikaten.
Vet.med. Diss. Hannover 1954;
12. James, L.H.: Reducing the microbial content of spices.
Results of laboratory tests on treated and
untreated samples show effectiveness of
ethylene oxide.
Food-Ind. 10 (1938), 428, 468, ref. in
Z. Unters. Lebensmittel, 79 (1940), 317;
13. Köberlein, W. und Quantitative Papierchromatographie kondensier-
ter Phosphate.
H.Mair-Waldburg: Z. Unters. Lebensmittel 102 (1955), 233;
14. Kohlrausch, F.: Praktische Physik.
Band 1, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft
Stuttgart S. 167;
15. Kotter, L., Physikalisch-chemische Vorgänge bei der
G. Terplan und Fabrikation schnittfester Rohwürste.
C. Gervasini: II. Mitteilung. Fleischwirtschaft 14 (1962), 175;
16. Kuschinsky, G. und Über die Rolle der SH-Gruppen bei Vorgängen
am Aktomyosin, Myosin und Aktin.
F.Turba: Biochim.Biophys. Acta 6 (1951), 426;
17. Lexikon der Physik: I. Band, Franckh'sche Verlagshandlung
Stuttgart 1950, S. 446;
18. Lorenz, H.-L.: Der Einfluß von NaCl und Pyrophosphat auf
die Grenzflächenspannung von Aktomyosin-
lösungen gegen Luft und gegen Olivenöl.
Vet.med. Diss. München 1958, S. 18;
19. Meyer, H.K. und Das kolloidale Verhalten der Muskeleiweißkör-
per in seiner Bedeutung für die Struktur des
H.H. Weber: quergestreiften Kaninchenmuskels.
Biochem.Z. 266 (1933), 137;

20. de Noüy, P. le comte: An Interfacial Tensiometer for Universal Use.
I. Gen. Physiol. 7 (1925), 625;
21. Portzehl, H.,
G. Schramm und
H. H. Weber: Actomyosin und seine Komponenten.
I. Mitt. Zschr. f. Naturforsch.
5 b (1950), 61;
22. Schönberg, F.: Über die Bedeutung bakterienhaltiger Gewürze
für das Verderben von Wurstwaren und Fleisch-
konserven und zur Keimverminderung in Gewür-
zen durch UV-Entkeimungslampen.
Fleischwirtschaft 4 (1952), 132;
23. Schönberg, F.: Zur Verwendung von Gewürzessenzen aus Natur-
gewürzen für die Herstellung von Fleischwaren.
Fleischwirtschaft 14 (1962), 272;
24. Schramm, G. und
H. H. Weber: Über monodisperse Myosinlösungen.
Kolloid-Zschr. 100 (1942), 242;
25. Seelich, F.: Über einige physikalisch-chemische Bedingungen
der Emulsionsbildung und der Emulsionsstabilität.
Fette u. Seifen 46 (1939), 139;
26. Seelich, F.: Die Charakterisierung von Ölen durch Bestimmung
der Grenzflächenspannung gegen Wasser und
wässrige Lösungen.
Fette und Seifen 48 (1941), 15;
27. Seelich, F.: Die physikalische Chemie der Grenzflächen-
reaktionen und deren Bedeutung für biologische
Vorgänge.
Österreich. Chem. Z. 49 (1948), 114;
28. Stauff, J.: Emulsionen.
Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie 6
(1955), 500;
29. Straub, F. B.: Actin I. Stud. Inst. Med. Chem.
Univ. Szeged 2 (1942), 3;
30. Szent-Györgyi, A.: Chemistry of Muscular Contraction.
2. Auf. Acad. Press. Inc., New York 1951;

31. Tillmanns, J.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie.
München 1927 Verlag J.F. Bergmann S. 336.
König zit. in Tillmanns;
32. Weber, H.H. und H. Protzehl: Kontraktion, ATP-Zyklus und fibrilläre
Proteine des Muskels.
Ergeb. Physiol. 47 (1952), 369;
33. Westphal, W.H.: Physik.
Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg
1959, S. 145;
34. Mitteilung der Fa. Haarmann und Reimer,
Holzminden.

Am Ende meiner Dissertation erlaube ich mir,
Herrn Professor Dr. L. Kotter für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Überlassung des Arbeitsplatzes verbindlichsten Dank zu sagen.

Außerdem möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. G. Terplan für zahlreiche Hinweise und sein immer freundliches Entgegenkommen vielmals danken.

Ebenso gilt mein Dank Fräulein Diplom-Chemikerin B. Rolle für das jederzeit entgegengebrachte Interesse.

L e b e n s l a u f

Am 11.5.1940 wurde ich, Brigitte Monika Wörsching, als Tochter des Nervenarztes Dr. Viktor Wörsching und seiner Ehefrau Dr. Susanne Wörsching, geb. Schlögel, in München geboren.

Nach vierjährigem Volksschulbesuch trat ich in das humanistische Gymnasium der Armen Schulschwestern am Anger in München ein und erhielt dort im Juli 1959 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich mit dem Studium der Tiermedizin. Nach einem Studium von 9 Semestern an den Universitäten München und Zürich legte ich am 15. Juli 1964 an der Universität München das Staatsexamen ab.

Seit November 1964 bin ich als Praktikantin an der Gynäkologischen Tierklinik der Universität München tätig.

